



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 32 909 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
G 01 N 27/28

⑳ Aktenzeichen: P 42 32 909.4  
㉔ Anmeldetag: 1. 10. 92  
㉕ Offenlegungstag: 7. 4. 94

DE 42 32 909 A 1

㉑ Anmelder:

Endress + Hauser Conducta Gesellschaft für Meß-  
und Regeltechnik mbH & Co., 70839 Gerlingen, DE

㉒ Vertreter:

Otto, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 71229 Leonberg

㉓ Erfinder:

Albrecht, Gerhard, 7000 Stuttgart, DE; Gruber,  
Hans-Joachim, 7000 Stuttgart, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolytbefüllung bei einem elektrochemischen Sensor

㉕ Zur Elektrolytbefüllung sowie gegebenenfalls zum Austausch von Elektrolyt und/oder Membran bei einem elektrochemischen Sensor, bei dem der Elektrolytraum über eine Membran gegenüber dem Meßmedium abgeschlossen ist, wird vorgeschlagen, ein die Membran als Teil seiner Wandung beinhaltendes Sensorteil auf den rohrförmigen Schaft des Sensors bis zu einem axialen Anschlag aufzubringen, wodurch auch ein vorgegebenes Elektrolytraumvolumen bestimmt wird, und anschließend durch radiale Aufweitung einer zwischen Schaft und dem Sensorteil angeordneten ringförmigen Dichtung durch eine außerhalb des Elektrolytraums erfolgende Manipulation und damit bei konsequenter Beibehaltung des vorgegebenen Elektrolytraumvolumens diesen hermetisch abzudichten.

DE 42 32 909 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 014/27

15/39

## Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. einer Vorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 6.

Bei einem bekannten Sensorkopf eines elektrochemischen Sensors (DE-PS 32 13 311) wird angestrebt, den Elektrolytraum zwischen Sensorkopf und Sensor-  
körper so abzudichten, daß, speziell im Moment der Montage, im Elektrolyten kein Überdruck entsteht, der zu einer Überdehnung der Membran und zum Abheben der Membran von der Kathode führen könnte, wobei ferner sichergestellt sein muß, daß die Abdichtung des Elektrolytraums auch während des Meßbetriebs sicher aufrechterhalten bleibt, damit nicht durch Eindringen von Fremdmaterialien, speziell aus dem Meßmedium, eine Vergiftung des Elektrolyten resultiert.

Allerdings ergibt sich bei elektrochemischen Sensoren grundsätzlich das Problem, daß beim Aufbringen des Sensorkopfes an den Sensorkörper notwendigerweise eine axiale Bewegung durchgeführt werden muß, die grundsätzlich darauf zurückzuführen ist, daß der Sensorkopf, der üblicherweise und beispielsweise als Schraubkörper ausgebildet sein kann, auf den Sensorkörper aufgeschraubt, verrastet oder sonstwie befestigt werden muß.

Hierdurch ergibt sich stets während des Aufschraubens, und speziell im Endstadium des Anziehens, in welchem dann auch die Dichtung hinreichend greift, auch eine Volumensreduzierung des Elektrolytraums, der in der genannten Veröffentlichung DE-PS 32 13 311 dadurch versucht wird entgegenzuwirken, daß das Dichtelement eine einstückig mit dem Sensorkopf ausgebildete Dichtlippe ist, die mit einer Ringnut am Sensorkörper zusammenwirkt und gleichzeitig als Anschlagsglied zur axialen Festlegung des Sensorkopfes bezüglich des Sensorkörpers dient. Dabei ist dennoch nicht zu übersehen, daß die Dichtlippe in die Ringnut beim axialen Anziehen eingedrückt wird, so daß nicht auszuschließen ist, daß beim weiteren Anziehen entweder dennoch eine Volumensverringerng in Kauf genommen werden muß, oder andererseits, wenn man in dem Moment mit dem Einschrauben aufhört, in welchem die Dichtlippe in die Ringnut eingedrungen ist, die erzielte Dichtwirkung unter Umständen nicht hinreichend hermetisch ist.

Tatsächlich kommt diesem Problem aber deshalb erhöhte Bedeutung zu, weil die beim Meßvorgang eines elektrochemischen Sensors, beispielsweise eines Sauerstoffsensors, auftretenden chemischen Reaktionen sowie unter Umständen schon die durch die Sensormembran eindiffundierenden Verunreinigungen mit der Zeit den Chemismus der Zelle so verändern, daß ein Austausch des Elektrolyten und/oder der Membran erforderlich wird.

Auch wegen sonstigen mechanischen Beeinflussungen, Alterungen oder Beschädigungen kann ein Austausch notwendig werden.

Ein solcher Austausch muß aber, auch wie die Ersmontage, sicherstellen, daß ein Druckanstieg des Elektrolyten vermieden wird, was zum Überdehnen der Membran und unter Umständen zum Abheben der Membran von der Kathode führen kann, andererseits muß aber die Dichtung so hermetisch den Elektrolytraum abschließen, daß die Notwendigkeit eines Austausches soweit wie möglich herausgezögert werden

kann.

So ist es ferner bekannt (deutsches Gebrauchsmuster 76 18 914), eine Membranhaltung in Form eines Hül-  
senkörpers sowie eines den Hül senkörper konzentrisch umgebenden Ringelements auszubilden, wobei die über die Stirnfläche des Hül senkörpers gespannte Membran am freien Rand des Ringelementes durch Klemmreibung gehalten ist. Diese aus Hül senkörper, Ringelement und eingespannter Membran gebildete Bauform wird dann durch den Ringbund einer Kappe mittels eines Bajonettverschlusses an die Stirnfläche des Sensorkörpers angedrückt. Eine Abdichtung des Elektrolytraums wird dadurch erzielt, daß der Hül senkörper sich gegen einen elastischen O-Ring in einer Ringnut in der Stirnfläche des Sensorkörpers anlegt.

Dadurch, daß der Hül senkörper durch die Kappe satt gegen die Stirnfläche des Sensorkörpers gedrückt ist, wird ein gleichbleibender Abstand der Membran vom Sensorkörper sichergestellt, wodurch ein fingerartig axial aus der Stirnfläche des Sensorkörpers vorstehender Meßelektroden teil mit gleichbleibendem, leichten Druck gegen die Membran anliegt.

Allerdings ist es auch bei dieser Bauform nicht zu vermeiden, daß durch das Ansetzen des Sensorkopfes an den Sensorkörper zunächst der Hül senkörper gegen die als O-Ring ausgebildete Dichtung zur Anlage kommt, so daß der Elektrolytraum schon abgedichtet ist, bevor die axiale Endlage des Sensorkopfes bezüglich des Sensorkörpers erreicht ist. Auch hier kommt es daher bei weiterem Andrücken des Sensorkopfes notwendigerweise zu einer Verkleinerung des Elektrolytraums und, da aufgrund der schon wirksamen Dichtung Elektrolyt nicht mehr entweichen kann, führt dies zu dem unangenehmen Druckanstieg im Elektrolyten mit der Folge der schon erwähnten Überdehnung der Membran und der Möglichkeit ihres Abhebens von der Kathode.

Es ist ferner bekannt (DE-AS 27 48 191), einen auswechselbaren Träger eines Meßwertaufnehmers bei einem elektrochemischen Sensor mittels eines O-Ringes gegenüber dem Elektrolytraum abzudichten, wobei beim Einschrauben einer inneren Platte in ein Außenteil dieser O-Ring als erstes mit der Gegenfläche in Berührung kommt, während die endgültige axiale Festlegung der inneren Platte durch deren Anlage an einen Bund des Außenteils erfolgt. Auch hier ergibt sich daher wieder das Problem, daß diese durch nichts zu vermeidende Axialbewegung beim Einschrauben oder sonstigen Befestigen, auch mittels Bajonettverschluß, der ja im Grunde auch stets eine axiale Bewegung erfordert, eine Reduzierung des mindestens schon teilweise abgedichteten Elektrolytraums zur Folge hat.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, hier Abhilfe zu schaffen und die beiden einander widersprechenden Bedingungen (Abdichtung einerseits und notwendige Axialbewegung andererseits) so in den Griff zu bekommen, daß eine sichere Befestigung des Sensorkopfes (Membrankappe) am Sensorkörper, eine hermetische Abdichtung des Elektrolytraums und gleichzeitig eine präzise Konstanzhaltung desselben gewährleistet sind.

## Vorteile der Erfindung

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 6 und hat den Vorteil, daß sich die den Elektrolyt enthaltende Meßkammer ohne jeglichen Druckaufbau sicher verschließen läßt, obwohl eine Axialbewegung, schon zur Erzie-

lung einer einwandfreien Dichtungs-Anpreßwirkung, im Verlauf des Aufsetzens des Sensorkopfes ausgeübt wird.

Dabei ist es ein besonderer Vorteil vorliegender Erfindung, daß die Axialbewegung, die letztendlich zur vollständigen hermetischen Abdichtung des Elektrolytraums führt, in einem Raum außerhalb des Elektrolytraums erfolgt, sich jedoch auf die diesen abdichtende Dichtung auswirkt, und zwar in Form einer axialen Pressung auf die Dichtung, die sich hierdurch radial aufweitert, ohne das Elektrolytraumvolumen beeinflussen zu können.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche und in diesen niedergelegt. Dabei ist vorteilhaft, daß für die Erzeugung der Axialbewegung zur Hervorrufung eines radialen Dichtungsdrucks Schraubgewinde, insbesondere Feingewinde nicht zum Einsatz kommen, da dies gerade bei elektrochemischen Sensoren nicht selten zur Gefahr des unlöslichen oder schwer löslichen Verbackens der Teile führt, beispielsweise durch Inhaltsstoffe im Meßmedium in gelöster oder fester Form, andererseits aber, falls gewünscht, im Rahmen der Erfindung zum Einsatz kommen können.

Vorteilhaft ist ferner, daß sich durch die Erfindung eine hervorragende hochohmige Abdichtung erzielen läßt zwischen dem Sensorkörper und dem Elektrodenbereich, so daß es möglich ist, durch Zuführung einer Meßwechselspannung, die beispielsweise an den Sensorkörper sowie an eine der Elektroden angelegt wird, die sich im Elektrolytraum befinden, eine direkte Membranbruchüberwachung durchzuführen.

Als weiterer Vorteil ist die Ausführung des Sensorkopfes unter Verzicht auf eine oder mehrere darin integrierte Elektroden, d. h. im wesentlichen in Form einer Membrankappe zu werten, wodurch unnötiger Edelmetallverbrauch für die Elektroden vermieden werden kann bei einem notwendig werdenden Austausch des Sensorkopfes, wie weiter vorn schon erwähnt. Diese einfache Form des Sensorkopfes als lediglich Membrankappe, in welche dann der fingerartig axial aus der Stirnfläche des Sensorkörpers vorstehende Meßelektrodenbereich beim Aufsetzen der Meßkappe auf den Sensorkörper eintaucht, vermeidet auch die Notwendigkeit zusätzlicher Kontaktstellen für die Elektroden, was nicht selten zu erheblichen Fehlmessungen führen kann.

Daher ist die Membrankappe von vornherein mit der vom Hersteller aufgespannten Membran ausgerüstet, so daß die Gleichmäßigkeit der Membranaufspannung beim Membrankappenwechsel und die damit verbundenen Eigenschaften wie Diffusionsrate des zu messenden gelösten Gases, Ansprechzeit, Güte der Temperaturkompensation, geringe Schwankungsbreite des Meßsignals durch anströmungsbedingte Abstandsänderung zwischen Membran und meßkammerinnenseitig dahinter liegende Arbeitselektrode sowie die einfache Handhabung des Membranwechsels gewährleistet sind.

Von Vorteil ist schließlich noch die sich durch die Ausbildung der Membrankammer anbietende einfache und luftblasenfreie Befüllung des durch die Membrankammer gebildeten Elektrolytraums mit der zugehörigen Menge an Elektrolyt sowie die Verdrängung der überschüssigen Elektrolytmenge während des Schließvorgangs ohne Behinderung, wobei auf ein genaues Einmessen der einzufüllenden Elektrolytmenge durch den Anwender, beispielsweise mit Waage, Meßkolben und Spritze verzichtet werden kann.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 als Teildarstellung den Sensorkörper mit sich axial fingerartig nach unten erstreckendem Elektrodenbereich;

Fig. 2 im Querschnitt eine auf den unteren Teil des Sensorkörpers nach Fig. 1 aufzubringende Membrankappe;

Fig. 3 den Sensorkörper der Fig. 1 mit aufgebrachtener Membrankappe im gebrauchsfertigen Zustand;

Fig. 4 einen Schnitt längs der Linie IV-IV der Fig. 3;

Fig. 5 zum besseren Verständnis und stark schematisiert die Lagerung eines auf die Dichtung axialen Druck erzeugenden Teils am Schaft des Sensorkörpers;

Fig. 6 als Teilausschnitt und in den Dimensionen zum Teil übertrieben die Lagerung des Dichtungs und den Übergang zum Elektrodenraum, wobei

Fig. 7 eine mögliche Variante der Ausbildung des Dichtungs und dessen Zusammenwirken mit der Membrankappe zeigt.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Der Grundgedanke vorliegender Erfindung besteht darin, die beiden sich widerstrebenden Forderungen einer Druckfreibellastung des Elektrolytraums beim Anbringen des Sensorkopfes oder jedenfalls einer Membrankappe an den Sensorkörper und die wirksame Anpressung einer Dichtung zum hermetischen Abschluß des Elektrolytraums gleichzeitig miteinander zu verwirklichen, und zwar dadurch, daß eine Radialaufweitung der Membran zur vollständigen hermetischen Anlage an die Membrankappeninnenwandung hervorgerufen wird, ohne daß diese Membran oder eine sonstige Komponente im Bereich des Elektrolytraums eine Axialbewegung durchführt.

Fig. 1 zeigt ein mögliches Ausführungsbeispiel eines elektrochemischen Sensors 10, und zwar lediglich dessen unterer Teil, wobei der Elektrodenbereich 11 als verjüngte Verlängerung aus einer unteren Stirnwandung des Sensorkörpers vorspringt.

Bevor im folgenden im einzelnen auf das dargestellte Ausführungsbeispiel genauer eingegangen wird, ist darauf hinzuweisen, daß die Erfindung auf die im einzelnen dargestellten Lösungsmittel, Formen, Ausbildungen, Komponenten u. dgl. nicht beschränkt ist, und auch allgemein für jeden elektrochemischen Sensor nutzbar einsetzbar ist, bei dem sich durch einen geeigneten Betätigungsmechanismus eine Radialaufweitung einer Dichtmembran für einen Elektrolytraum ohne Reduzierung des Elektrolytraumvolumens als wünschenswert erweist.

Im einzelnen läßt sich der Darstellung der Fig. 2 als insofern reduzierten Sensorkopf eine einstückige Membrankappe 12 aus einem geeigneten Kunststoffmaterial entnehmen, die am unteren Teil des Sensorkörpers zu befestigen ist, und zwar durch miteinander in Eingriff gelangende, eine axiale Relativbewegung umfassende formschlüssige Verrastungsmittel, die bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel als auch für sich gesehen bei elektrochemischen Sensoren bekannter Bajonettverschluß ausgebildet sind.

Die Membrankappe 12 ist von allgemein topfförmiger Gestalt und bildet im unteren Bereich durch eine sich verjüngende Wandstruktur 12' die Öffnung 13 für

den Durchtritt des Elektrodenvorsprungs 11 am Sensorkörper 10, die von einer Membran 14 abgeschlossen ist. Die Membran kann randseitig über einen Spannung 15 gehalten und von allgemein bekannter semi-permeabler Art sein, gegebenenfalls noch unterlegt durch ein nicht-dargestelltes inneres Abstandsgitter, so daß sich auch bei fester, insofern dann der Wölbung des unteren Teils des Elektrodenbereichs folgender Anlage ein definierter Abstand hier zur Zentralelektrode oder Arbeitselektrode 11' eingehalten ist.

Weitere Elektroden im Elektrodenbereich sind noch eine Bezugselektrode 16 sowie eine Gegenelektrode 17, wodurch sich der Aufbau eines hier exemplarisch für alle anderen möglichen elektrochemischen Sensoren stehenden Sauerstoffsensors in diesem Bereich vervollständigt.

Wie erwähnt dient zur Verankerung der Membrankappe 12 am Sensorkörper 10 ein Bajonettverschluß 18, vorzugsweise doppelseitig wirkend, wie Fig. 4 zeigt, bestehend aus beidseitigen Vorsprüngen 18' am Sensor-kopf 10 und entsprechenden, die Verankerungsvorsprünge 18' aufnehmenden Bajonettverschluß-Laufbahnen 18'', die sich am besten der Darstellung der Fig. 2 entnehmen lassen. Die Bajonettverschluß-Laufbahn 18'' ist als innenwandige Nut im oberen Teil der Membrankappe 12 beidseitig ausgebildet und verfügt über einen ersten sensoraxialen Eintauchbereich 19, an den sich in peripherer Richtung und leicht geneigt nach unten etwa über einen Winkel von 90° ein längerer Gleitbahnteil 20 anschließt, der in ein Arretierungsende 21 übergeht, gegenüber dem Gleitbahnteil 20 durch einen Nasenvorsprung 21' abgetrennt, so daß die Arretiervorsprünge 18' bei einem Rückdrehen hier eine Art Anschlag finden, so daß ungewolltes Rückdrehen ausgeschlossen ist.

Bevor auf das weitere Zusammenwirken der Teile Sensorkörper und Membrankappe weiter eingegangen wird, wird zum besseren Verständnis anhand der Darstellung der Fig. 5 genauer auf den inneren Aufbau der die Arretiervorsprünge 18' tragenden Sensorkörperkomponenten eingegangen, die in den Fig. 1-4 nicht sichtbar sind.

Entsprechend Fig. 5 umfaßt der Sensorkörper 10 im unteren Bereich einen zentralen Schaft 22, der sich nach unten tellerförmig aufweitet und in einen Bund 23 übergeht, an welchen sich, auch einstückig, der nur teilweise dargestellte Elektrodenbereich anschließt. Im Übergang zum tellerartigen Bund 23 kann noch eine leichte Ansträgung, wie bei 24 erkennbar, vorgesehen sein.

Im oberen, zylindrisch verlaufenden Schaftteil sitzt axial gleitverschieblich ein Druckring 25, der jedoch gegen Verdrehung gesichert ist, durch übliche Mittel, beispielsweise Keilverzahnung oder, bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel einfacher, durch seitliche Ansträgungen 26 des Sensorschaftes 22, die vom Druckring 25 durch entsprechende Verdickungen ausgefüllt werden, so daß dessen Verdrehung nicht möglich ist (Fig. 4).

Nach unten an den insofern axial gleitverschieblich vom Sensorschaft 22 aufgenommenen Druckring 25 schließt sich eine Ringdichtung 27 an, die an sich beliebige Formen und Abmessungen aufweisen kann, jedoch mit der Maßgabe, daß die Dichtung sich (beispielsweise aufgrund ihrer Elastizität) radial ausweitet, wenn sie einem axialen Druck unterworfen ist. Dies trifft für praktisch sämtliche Ringdichtungen aus einem geeigneten elastomeren Material zu, wobei in einer Ausgestaltung der Erfindung die gerade in Fig. 5 besonders deutlich dargestellte Dichtung in ihrer Querschnittform eine leicht trapezartige Grundform aufweist, jedenfalls mit

einer unteren, radial nach außen vorspringenden Spitze 28. Diese kann hervorgerufen sein durch die leicht nach außen unten schräg verlaufende äußere Wandung 27' der Dichtung 27, wobei hierzu noch der weiter vorn schon erwähnte schräge Ringübergang 24 des Sensorschaftes 22 beiträgt, dem die Innenkontur der Dichtung in komplementärer Ausgestaltung vorzugsweise folgt, so daß auch die Dichtung im oberen Teil, jedenfalls innen im wesentlichen zylindrisch, wie bei 29 gezeigt, verläuft und dann zunehmend nach außen schräg aufweitet.

Die Darstellung der Fig. 5 läßt erkennen, daß dann, wenn ein in der Zeichenebene der Fig. 5 nach unten, also in Richtung auf den Elektrodenbereich 11 gedrückter oder gezogener Druckring 25 auf die Dichtung 27 trifft, diese, allein aufgrund ihrer axialen Dimensionierungsreduzierung radial ausweicht, wobei die untere Ringkante 28 als erste nach außen gedrückt wird und unmittelbar bei Einsetzen eines axialen Preßdrucks in eine abdichtende Wirkbeziehung mit der zugeordneten Innenwandung der Membrankappe 12 gelangt, wie gleich noch erläutert wird. Bei weiterer Druckeinwirkung legt sich die Dichtung dann auch mit ihren oberen Teilbereichen immer stärker an den gegenüberliegenden Membrankappeninnenwandungsbereich an.

kehrt man zur Darstellung der Fig. 3 zurück, dann erkennt man, daß bei auf den Sensorkörper 10 aufgesetzter Membrankappe 12 ein Elektrolytraum 30 gebildet ist, der von der Meßkappe mit ihrer Membran einerseits sowie nach innen von dem Elektrodenbereich 11 und dem tellerartigen Bund 23 am Sensorschaft 22 begrenzt und durch die Dichtung 27 hermetisch abgedichtet ist. Daß hierdurch, also durch das Wirksamwerden der Dichtung dennoch keine Elektrolytraumreduzierung erfolgt, läßt sich der folgenden Funktionsbeschreibung entnehmen.

Zum Verbinden der beiden Teile Sensorkörper 10 mit Membrankappe 12 wird die Membrankappe mit geeignetem Elektrolyt bis zu einer vorgegebenen Höhe gefüllt, die keinesfalls kritisch ist, woraufhin, beispielsweise in der Zeichenebene der Fig. 1 und 2, die Membrankappe nach oben gebracht wird, bis die obere Stirnwandung 31 der Membrankappe 12 an eine Gegenstirnwandung 32, die vom Sensorschaft 22 gebildet ist, anschlägt. Durch diesen Anschlag, bei welchem die Dichtung 27 noch nicht wirksam ist, wird ein für alle Mal das nicht mehr änderbare Volumen des Elektrolytraums 30 festgelegt, da sich jetzt keine weiteren Axialveränderungen mehr zwischen der Membrankappe 12 und dem Sensorkörper 10 ergeben, wobei die Arretiervorsprünge 18' des Druckrings 25 zunächst in die Eintauchbereiche 19 der Laufbahnen 18'' des Bajonettverschlusses eintauchen. Überflüssiges Elektrolyt kann dabei problemlos nach oben längs der nicht hermetisch dichtenden Dichtung 27 entweichen und kann auch noch entweichen, wenn die beiden Stirnwände 31, 32 im Anschlag aneinanderliegen, denn mindestens in der Stirnwand 31 der Membrankappe sind an beliebigen Stellen in Fig. 4 erkennbare, durchgehende Absenkungen 33 eingebracht, durch welche überschüssiges Elektrolyt nach außen abfließen kann. In dieser Anschlagposition, die in Fig. 3 dargestellt ist, liegt die untere Wölbung 34 (Fig. 1) des Elektrodenbereichs 11 schon im vorgegebenen Abstand an der Innenseite der Membran 14 an und wölbt diese in gewünschter Weise nach außen, was aus Fig. 3 erkennbar ist, wobei, wie gesagt, der Abstand zwischen Arbeitselektrode 11' und der Membraninnenseite beispielsweise durch ein entsprechendes Abstandsgitter

gesichert ist.

Nachdem die Membrankappe soweit aufgesetzt ist, erfolgt die übliche Verdrehung zur Realisierung des Bajonettverschlusses, wobei bei drehfester Lagerung des Druckrings 25 dieser bei zunehmendem Entlanggleiten seiner Arretiervorsprünge 18' längs des sich im Winkel nach unten absenkenden Gleitbahnteils 20 der Laufbahnen 18' ebenfalls zunehmend axial nach unten gezogen wird und eine erhebliche Druckwirkung auf die Dichtung 27 nunmehr ausübt, so daß diese, in bevorzugter Ausgestaltung zunächst mit ihrer unteren Ringspitze 28 sich zur Abdichtung an die Innenwandung der Membrankappe anlegt und zunehmend stärker mit ihrer ganzen äußeren Wandfläche 27' nach außen gedrückt wird, bis eine vollständig hermetische Abdichtung erzielt ist, ohne daß, wie problemlos erkennbar ist, auf den Elektrolyten überhaupt eine Druckwirkung ausgeübt werden kann, da der durch den Bund 23 und die Anschlagpositionierung zwischen den Flächen 31 und 32 bestimmte Elektrolytraum 30 sich in seiner Form nicht zu ändern vermag. Die Membrankappe 12 bleibt stets an ihrem Anschlag an der Fläche 32 des Sensorschaftes 22 und zieht lediglich bei ihrer Verdrehung den Druckring 25 nach unten, der hierdurch die Dichtung 27 aufweitet.

Zu der angestrebten Wirkung kann noch der Umstand beitragen, daß, wie am besten aus der Darstellung der Fig. 6 entnommen werden kann, der Abstand A zwischen der Innenwandung der Membrankappe 12 und der Außenwandung des tellerartigen Bunds 23 sehr gering ist, so daß auch beim anfänglichen Aufweiten der Dichtung 27 keine Elektrolytverdrängung durch diesen extrem engen Spalt erfolgen kann, die ohnehin, soweit es dazu kommt, ersichtlich durch die auch in Fig. 6 gut erkennbare, sich nach oben verjüngende Schrägkante 27' der Dichtung zu einer Verdrängung restlichen Elektrolyts nach oben und am Druckkörper 25 vorbei durch die Abflachungen 33 nach außen führt.

Zusammengefaßt: Bereits vor dem Abdichtungsvorgang, also vor der nahezu um 90° durchzuführenden Drehung der Membrankappe 12 liegt diese schon an der oberen Stirnfläche 32 des Sensorschaftes 22 des Sensorkörpers 10 an, was zur Folge hat, daß der Elektrolytraum 30 in seiner Geometrie nicht mehr weiter verkleinert werden kann, wobei auch die Dichtung selbst aufgrund ihrer lediglich radialen Aufweitung schon ihrem Grundprinzip nach nichtdruckaufbringend ausgebildet ist, was durch die spezielle, leicht trapezförmige Gestaltung von Dichtring 27 mit komplementärer Anlagefläche am Sensorschaft 22 noch unterstützt wird. Tatsächlich gewährleistet der leicht trapezförmige Dichtringquerschnitt den Dichtungsbeginn an der dem Elektrolytraum 30 zugewandten Seite, wobei die Dichtung selbst aus einem elastischen, weichen, verformbaren hydrophoben Material, beispielsweise Silikon 25 Shore, mit homogener glatter Oberfläche ausgebildet ist.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung besteht ferner darin, den Sitz des Dichtrings so auszubilden, daß der feststehende, dem Elektrolytraum zugewandte stützplattenartige Ringvorsprung 23 aus einem hydrophoben, hochisolierenden Kunststoff hoher Festigkeit (PEEK) und sehr geringer Oberflächenrauigkeit an den Kontaktflächen mit dem Dichtring ausgebildet ist und der in sensoraxialer Richtung beweglich angeordnete Druckring 25 aus Kunststoff mit denselben genannten Eigenschaften besteht. Dabei stehen die Kontaktflächen für den Dichtring planparallel zueinander. Der innenliegende als Kunststoffzylinder ausgebildete Sensorschaft 22 bildet mit seiner, auf den Bund 23 gerichteten, keilförmigen

Aufweitung eine zusätzliche Sicherheit zur gleichzeitig mit Bezug auf den Elektrolytraum druckfreien und hermetischen Abdichtung, da der Druckring 25 den Dichtring 27 geradezu auf der keilförmigen Aufweitung aufgleitend nach außen preßt.

Durch diese Pressung des Dichtrings 27 an die ihn begrenzenden Flächen im Moment des Schließens des Bajonettverschlusses ergibt sich, auch aufgrund der verwendeten Materialien, eine besonders wirksame, auch in elektrischer Hinsicht hochohmige Abdichtung, so daß, ergänzt durch die hochohmig ausgeführte Einspannung der Membran zwischen dem Sensorkörper einerseits und beispielsweise der Arbeitselektrode 11' andererseits eine derartige Hochohmigkeit besteht, daß eine zwischen diese beiden Komponenten angelegte Spannung geeigneter Größe und Form, beispielsweise Wechselspannung eine entscheidende Veränderung erfährt, wenn durch einen Membranbruch diese Hochohmigkeit über den Weg des Meßmediums zusammenbricht, so daß eine direkte Membranbruchüberwachung aufgrund der erläuterten Konfiguration möglich ist.

Weitere Ausgestaltungen bestehen darin, daß zur Erhöhung der Dichtwirkung die Kontaktflächen mit pastösem, hochisolierendem, hydrophobem Material, beispielsweise Silikonpaste, versehen werden können oder alternativ dazu oder in Kombination die den Dichtring berührenden Kunststoffteile mit einem festen, hochisolierenden, hydrophoben Material, beispielsweise aufgespritztem PTFE, beschichtet werden können.

Auch die Membrankappe 12 selbst kann in der praktischen Ausführungsform becherförmig aus einem hochisolierenden, hydrophoben Kunststoff oder aus einem Kunststoffcompound mit innenliegender Nut als Teil des Bajonettverschlusses und mit sehr geringer innerer Oberflächenrauigkeit, jedenfalls an der Kontaktfläche mit dem Dichtring 27 ausgebildet sein, wobei außenliegende Griffmulden den Drehvorgang erleichtern und die Einkerbungen oder Abflachungen 33 während des Aufsetzvorgangs der Membrankappe 12 den Abfluß überschüssigen Elektrolyts erleichtern.

Die bevorzugte Ausführungsform des Druckrings 25 ist zylindrisch aus den anderen Teilen vergleichbarem Kunststoffmaterial, wobei als der Mantelfläche einstückig die als Teile des Bajonettverschlusses dienenden Arretiervorsprünge 18' herausragen und die innere kreisförmige Öffnung des Druckringzylinders parallel gegenüberliegend abgeflacht ist zur Führung auf dem komplementär dazu geformten Zylinder des Sensorschafts 22.

Schließlich kann eine weitere Ausgestaltung vorliegender Erfindung noch darin bestehen, daß entsprechend Fig. 7 der Dichtring 27", der auf dem unteren Ringvorsprung 23 des Sensorschaftes 22 auf sitzt, radial nach außen in eine innere Ringausnehmung 35 der Innenwandung der Membrankappe 12 vorspringt, so daß dann, wenn vom Druckring 25 durch dessen axiale Relativverschiebung Druck ausgeübt wird, die Dichtung 27 sich gleichzeitig mit einer unteren äußeren Ringfläche 36 als auch, wie schon geschildert, mit ihrer äußeren Ringfläche 27' an die Innenwandung der Membrankappe 12 abdichtend anlegt, so daß zwei unterschiedliche, im Winkel zueinander verlaufende Dichtflächen mit dem Dichtring 27' gebildet sind. Üblicherweise ist diese Variante aber nicht erforderlich, da durch die auf den Dichtring 27 ausgeübte starke Axialpressung eine vollständig hinreichende radiale Ausweitung und hermetische Abdichtung erzielt wird.

Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Ansprüche und insbesondere der Hauptanspruch Formu-

lierungsversuche der Erfindung ohne umfassende Kenntnis des Stands der Technik und daher ohne einschränkende Präjudiz sind. Daher bleibt es vorbehalten, alle in der Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale sowohl einzeln für sich als auch in beliebiger Kombination miteinander als erfindungswesentlich anzusehen und in den Ansprüchen nieder zulegen sowie den Hauptanspruch in seinem Merkmalsgehalt zu reduzieren.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrolytbefüllung sowie gegebenenfalls zum Austausch von Elektrolyt und/oder Membran bei einem elektrochemischen Sensor, bevorzugt Sauerstoffsensor, wobei der Elektrolytraum über eine Membran gegenüber dem Meßmedium abgeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein die Membran als Teil seiner Wandung beinhaltendes Sensorteil (Membrankappe 12) auf den rohrförmigen Schaft (22) des Sensors (10) bis zu einem axialen Anschlag, gegebenenfalls unter Abfließen überflüssigen Elektrolyts, aufgebracht wird derart, daß hierdurch ein vorgegebenes Elektrolytraumvolumen bestimmt wird, und daß anschließend durch radiale Aufweitung einer zwischen Schaft und dem Sensorteil (Membrankappe 12) angeordneten ringförmigen Dichtung (27) bei konsequenter Beibehaltung des vorgegebenen Elektrolytraumvolumens dieses hermetisch abgedichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die radiale Aufweitung der Dichtung (27) durch eine Axialbewegung außerhalb des Elektrolytraums (30) bewirkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Dichtung (27) zu dessen radialer Aufweitung einwirkende axiale Druckbewegung von einem Druckkörper (Druckring 25) abgeleitet wird, der außerhalb des Elektrolytraums durch manuellen Eingriff verschoben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschiebung des Druckkörpers (Druckring 25) durch formschlüssigen Eingriff mit dem als Membrankappe (12) ausgebildeten Sensorteil erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrankappe (12) bei ihrer Verbindung mit dem Schaft (22) des Sensors zwei getrennte Bewegungen durchführt, und zwar eine erste axiale Aufsetzbewegung bis zu einem stirnseitigen Anschlag mit dem Sensorschaft und eine zweite, sich daran anschließende Drehbewegung, durch welche eine formschlüssige Verbindung zwischen dem Sensorschaft (10) und der Meßkappe (12) und gleichzeitig bei aufrechterhaltender Anlage der Stirnflächenbereiche von Meßkappe (12) und Gegenfläche (32) des Sensorschaftes eine relative Druckringverschiebung in sensoraxialer Richtung oberhalb des Elektrolytraums (30) bewirkt wird, die auf die Dichtung (27) einwirkt.
6. Vorrichtung zur Elektrolytbefüllung sowie gegebenenfalls späterem Austausch von Elektrolyt und/oder Membran bei einem elektrochemischen Sensor, bevorzugt einem Sauerstoffsensor, wobei eine Membrankappe eine den Elektrolytraum gegenüber dem zu messenden Medium abschließende Membran (14) trägt und der Elektrolytraum sowohl

durch die Membran als auch durch eine zwischen der Membrankappe (12) und dem Sensorschaft (22) zur Wirkung gelangende Ringdichtung (27) abgedichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß Druckmittel (Druckring 25) vorgesehen sind, die auf die Ringdichtung (27) zu deren radialer Ausweitung einen auf eine axiale Relativverschiebung außerhalb des Elektrolytraums (30) zurückzuführenden Druck ausüben.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckmittel einen axial verschieblich am inneren Sensorschaft (22) gelagerten Druckring (25) umfassen, der in formschlüssiger Wirkverbindung mit der Membrankappe (12) steht und bei deren Drehung relativ zum Sensorschaft (22) und zu der ihre Axialposition zum Sensorschaft (22) unverändert aufrechterhaltenden Membrankappe (12) eine axiale Verschiebewegung oberhalb des Elektrolytraums (30) durchführt.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die formschlüssige Verbindung zwischen dem innenliegenden Druckring (25) und der Membrankappe (12) ein Bajonettverschluß ist, mit Arretiervorsprüngen (18') an einem und einer Bajonettverschluß-Laufbahn (18'') am jeweils anderen Teil, wobei der Bajonettverschluß eine anfängliche Axialbewegung der Membrankappe (12) relativ zum Sensorschaft (22) bis zu gegenseitigen stirnseitigen Anschlägen (31, 32) ermöglicht, bei welcher Axialbewegung bei noch nicht realisierter Wirksamkeit der Dichtung (27) überschüssiges Elektrolyt abfließen kann.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—8, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckring (25) auf dem zugeordneten zylindrischen Teilbereich des Sensorschafts (22) drehfest gelagert ist und nach außen vorspringende zapfenartige Arretiervorsprünge (18') aufweist, die als Teil des Bajonettverschlusses zunächst in einen als innere Wandnuten ausgebildeten Eintauchbereich (19) der Bajonettverschlußlaufbahn (18'') an der Membrankappe (12) eintauchen und anschließend bei erst dann beginnender Drehung der Membrankappe (12) relativ zum Sensorschaft (22) einen im Winkel geneigten peripheren Gleitbahnteil entlanglaufen bis zu einem Endarretierungsbereich (21), wobei der Druckring (25) sich relativ zum Sensorschaft (22) axial in Richtung auf die Ringdichtung (27) verschiebt und diese radial aufweitet, bei durchgehend auf rechterhaltener Anschlagsanlage einer oberen Stirnringfläche (31) der Membrankappe (12) an einer zugewandten Stirnringfläche (32) des Sensorschafts (22).
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—9, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensorschaft (22) als Gegenlager für die auf der einen Seite vom Druckring (25) beaufschlagten Ringdichtung (27) einen tellerartigen Ringvorsprung (23) als Stützplatte aufweist, der auf seiner abgewandten Seite eine Begrenzung des Elektrolytraums (30) bildet.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—10, dadurch gekennzeichnet, daß der Sitz der Dichtung (27) am Sensorschaft (22) mindestens teilweise eine auf den Elektrolytraum (30) gerichtete konusförmige Aufweitung aufweist derart, daß die Ringdichtung (27) bei anfänglicher Druckausübung durch den Druckring (25) zuerst mit einer unteren, dem Elektrolytraum benachbarten vorspringenden

Ringkante (28) zur Dichtungsanlage an die innere umgebende Wand der Membrankappe (12) gelangt.  
 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—11, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (27) in ihrer Querschnittsform der komplementären Form ihres Ringsitzes am Sensorschaft (22) folgt und ferner ebenfalls mit ihrer Außenringwandung (27') eine sich in Richtung auf den Elektrolytraum (30) aufweitende kegelförmige Form aufweist, zur Unterstützung der druckfreien Abdichtung gegenüber dem Elektrolytraum (30) bei gleichzeitigem Wegdrücken restlicher Elektrolytmengen auf die zum Elektrolytraum (30) abgewandte Seite, wobei die Stirnringfläche (31) der Membrankappe Abflachungen oder Einkerbungen (33) aufweist zur Ermöglichung eines Elektrolytaustritts.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—12, dadurch gekennzeichnet, daß zur drehfesten Lagerung der Druckring (25) auf dem Sensorschaft (22) eine innere unrunde Konfiguration aufweist, die in komplementärer Ausgestaltung auch seinen Axialsitz am Sensorschaft übernimmt.

14. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6—13, dadurch gekennzeichnet, daß in der der Ringdichtung (27') zugewandten Innenwandung der Membrankappe eine Abstufung (35) vorgesehen ist derart, daß die über die tellerartige Stützfläche (23) am Sensorschaft (22) hinausragende Ringdichtung bei Druckausübung über den Druckring (25) mit einer unteren Fläche an einem radialen Ringvorsprung (36) der Membrankappeninnenwandung und mit ihrer Außenfläche an der zugewandten Ringwandung der Membrankappe (12) aufsitzt und dichtet.

15. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6—14, dadurch gekennzeichnet, daß Sensorschaft (22) mit tellerförmigem Stützvorsprung (23) für den Dichtringsitz, der Druckring (25) sowie die Membrankappe mindestens im Innenbereich aus hochisolierendem, hydrophobem Kunststoff (PEEK) hoher Festigkeit und geringer Oberflächenrauigkeit bestehen oder daß mindestens die mit dem Dichtring in Kontakt tretenden Kontaktflächen von Sensorschaft (22), Druckring (25) und/oder Membrankappe mit einem die Dichtwirkung erhöhenden pastösen, hochisolierenden, hydrophoben Material (Silikonpaste) versehen sind und/oder daß diese Teile mit einem festen, hochisolierendem, hydrophobem Material (aufgespritztem PTFE) beschichtet sind.

16. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6—15, dadurch gekennzeichnet, daß der Dichtring in seinem Querschnitt trapezförmig ausgebildet ist und aus einem elastischen, weichen, verformbaren, hydrophoben Material mit homogener glatter Oberfläche besteht.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—16, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die hochisolierenden Eigenschaften gewährleistete hochohmige Abdichtung eine direkte Membranbruchüberwachung ermöglicht durch Anlegen einer Meßwechselspannung an Sensorkörper (10) einerseits und eine der Elektroden (11, 11', 16) andererseits, wobei bei einem Membranbruch die Hochohmigkeit um Größenordnungen abnimmt.

- Leerseite -



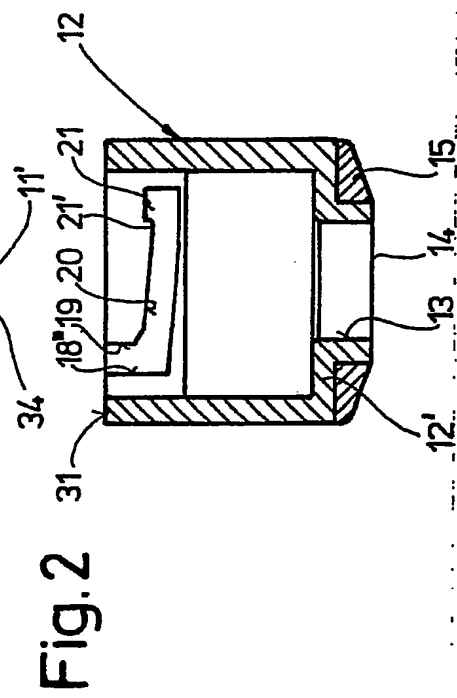
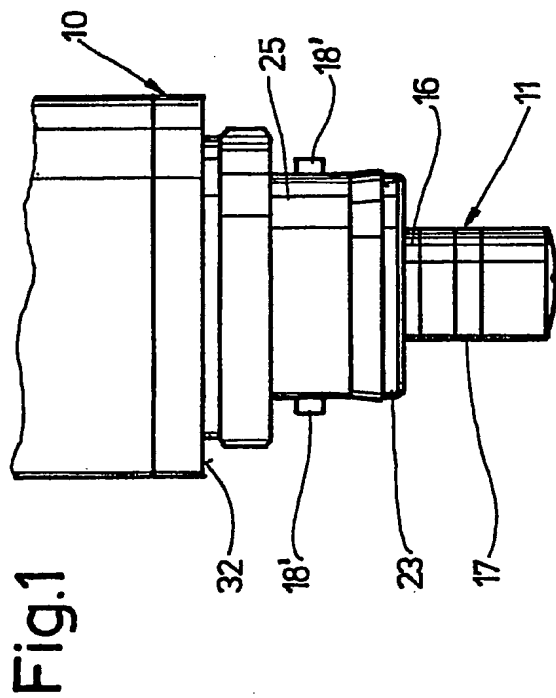
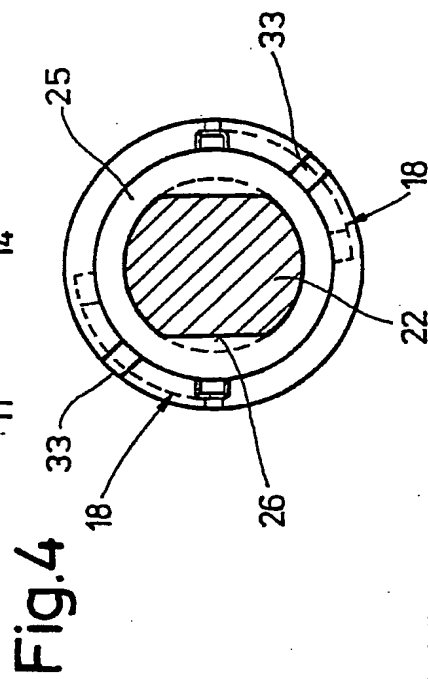
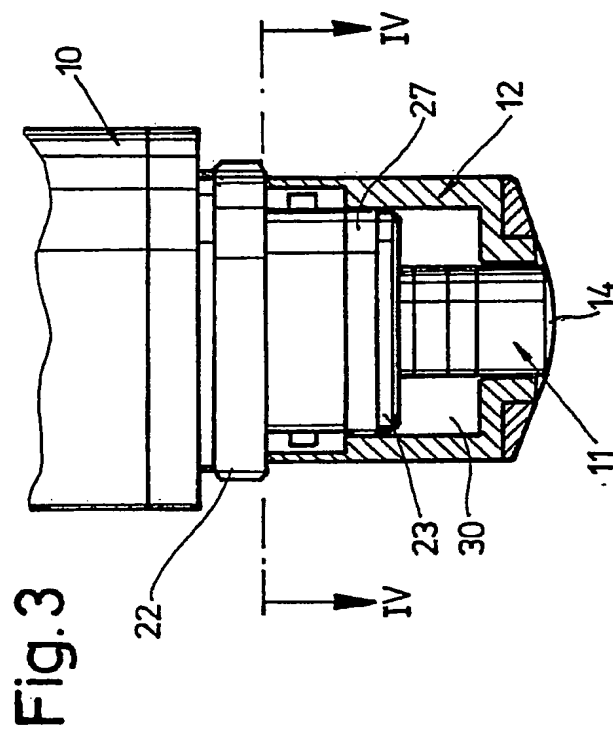


Fig.5

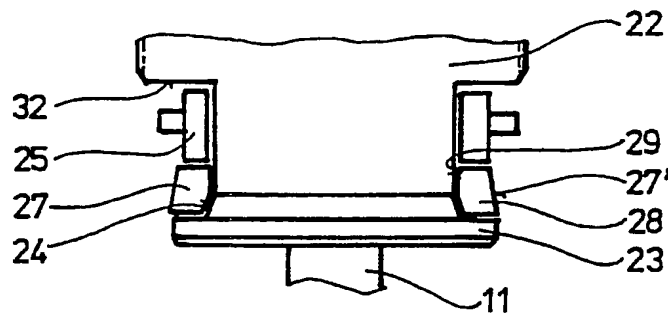


Fig.6

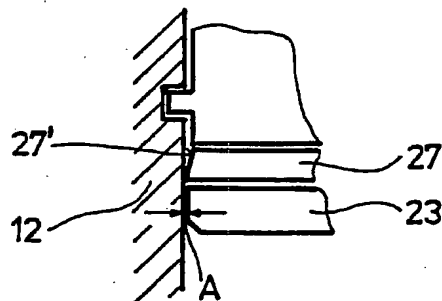


Fig.7

